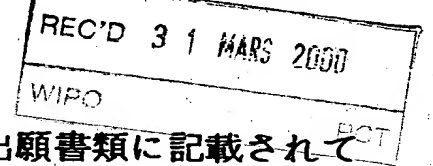


PCT/JP 00/00731  
09/914653  
09.02.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

5900/731

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 3月 1日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第052741号

出 願 人  
Applicant(s):

三洋電機株式会社

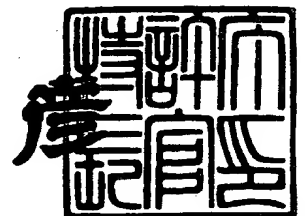
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3016214

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA0991037

【提出日】 平成11年 3月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 砂川 拓也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式  
会社内

    【氏名】 藤本 洋行

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式  
会社内

    【氏名】 大下 竜司

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式  
会社内

    【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

    【代表者】 近藤 定男

【代理人】

    【識別番号】 100076794

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 安富 耕二

【連絡先】 03-5684-3268 知的財産部駐在

【選任した代理人】

【識別番号】 100107906

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9702954

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 非水電解質二次電池  
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムとマンガンとマンガンとは異なる金属を含むスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウム、ニッケル、コバルトとを含み、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記第一酸化物が、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$  (M1はAl、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、且つ  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記第二酸化物が、組成式  $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  (M2はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、且つ  $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c+d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$ ) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記第一酸化物の組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$  において、M1がAl、Mgの少なくとも1種であることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記第二酸化物の組成式  $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  において、M2がMnであることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記第二酸化物の組成式  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  において、 $0.1 \leq d / (c+d) \leq 0.5$  であることを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比 20 : 80 ~ 80 : 20 で混合されていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】 前記第一酸化物の平均粒径が  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】 前記第二酸化物の平均粒径が  $3 \sim 15 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池に係わり、詳しくはサイクル後の負荷特性の向上を目的とした、正極材料の改良に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

近年、金属リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、若しくは炭素材料などを負極活物質とし、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする非水電解質電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

【0003】

上記リチウム-遷移金属の複合酸化物の中においても、リチウム-コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウム-ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) リチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) などを正極活物質として用いれば4V級の高い放電電圧が得られ、特に電池のエネルギー密度を高めることが可能となる。

【0004】

ところで、上述の正極材料に用いる複合酸化物の中でも、原料の価格及び原料の供給安定性の観点から、スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が有望視されている。

【0005】

しかし、このリチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を、正極材料に使用するに当たっては、まだまだ改良の余地がある。即ち、このスピネル型の複合酸化物は、スピネル構造を有しない、リチウム-コバルト複合酸化物やリチウム-ニッケル複合酸化物と比べて、充放電サイクルの進行に伴う容量の低下が大きいからである。

【0006】

この問題を解決するため、例えば、M.Wakihara氏等から、スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) のMn原子を、Co、Cr、Niなどの異種元素で一部置換し、結晶構造を強化することによりサイクル特性を改善できるこ

とが報告されている [J. Electrochem. Soc., vol143, No.1, p178(1996) 参照]。

【0007】

しかし、このような置換を行った場合でも、サイクル特性の改善は十分ではなかった。この理由は、スピネル構造を有するリチウム-マンガン系複合酸化物が、二次電池の充放電の度に膨張収縮を繰り返し、これに伴い活物質粒子も膨張収縮を繰り返す。このため、正極の強度が低下し、活物質粒子と導電剤粒子の接触が不十分になり、正極の利用率が低下したり、あるいは正極合剤が集電体から剥離するなどの問題が発生するためである。

【0008】

そこで、例えば特開平8-45498号公報において、リチウム-マンガン複合酸化物がリチウムイオンを挿入する際に結晶が膨張するのに対しリチウム-ニッケル系複合酸化物は逆に収縮することに着目し、リチウム-マンガン複合酸化物とリチウム-ニッケル系複合酸化物を混合することにより、正極合剤全体での膨張・収縮を抑制することが提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述の混合による改良を行ったとしても、サイクル特性を改善する余地がある。そこで我々は、スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物とリチウム-ニッケル系複合酸化物を混合した正極材料（活物質）のサイクルに伴う容量の低下について検討したところ、サイクルの経過に伴い負荷特性が低下していることが判った。つまり、負荷特性が低下するために、初期容量とサイクル後の容量を1C放電のような比較的大きな電流で測定すると、サイクルに伴う容量低下が発生していた。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の非水電解質二次電池においては、リチウムとマンガンとマンガンとは異なる金属を含有するスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウム、ニッケル、コバルトを含み、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする。

## 【0011】

上記のように、スピネル構造を有するリチウムとマンガンとマンガンとは異なる金属を含有するスピネル系酸化物からなる第一酸化物を用いているので、所謂スピネルマンガンに異種元素が固溶されたことになって、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下を抑制することができる。この原因としては、異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物の活物質の電子状態が変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子間の接触が安定に維持されるためと考えられる。

## 【0012】

ここで、前記第一酸化物としては、スピネル構造を有する組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$  (M1はAl、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、且つ  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$  におけるM1としてはAl、Mgの少なくとも1種が好適である。

## 【0013】

一方、前記第二酸化物としては、組成式  $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  (M2はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、且つ  $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d/c+d \leq 0.9$ 、 $b+c+d=1$ ) で表される複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、M2をMnとし、組成式  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  において  $0.1 \leq d/c+d \leq 0.5$  となる第二酸化物が最適である。

## 【0014】

そして前記混合物において、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比20:80~80:20とするのが、高容量を維持できるという観点から最適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がより向上し、第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。

## 【0015】

また上記第一酸化物であるリチウム-マンガン系複合酸化物の平均粒径は5~3

0  $\mu\text{m}$ 、上記第二酸化物であるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物の平均粒径は 3 ~ 15  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、最も好ましいのはこれらの組み合わせである。尚、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましい。粒径が上記の範囲にある場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺され各複合酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。ここで平均粒径は、正極活物質又は正極合剤を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察し、100  $\mu\text{m}$ 四方に含まれる全活物質粒子の長手方向の大きさを 5 箇所において測定し、全粒子の大きさの平均として求めた。

## 【 0 0 1 6 】

上述の各構成により、充放電サイクルの経過によらず負荷特性が低下しない信頼性の高い非水系電解液二次電池を提供することができる。

## 【 0 0 1 7 】

尚、本発明に使用する正極材料以外の他の電池材料については、非水系電解液二次電池用として、従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

## 【 0 0 1 8 】

そして、負極材料としては、リチウム金属、または、リチウムを吸蔵放出可能な物質であるリチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金などのリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ などの電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

## 【 0 0 1 9 】

また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の高沸点溶媒や、これらとジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (EMC)、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、エトキシメトキシエタン (EME) などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

## 【 0 0 2 0 】



## 【実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## ＜実験 1＞

この実験 1 では、正極材料の種類を代えて、電池を作製しその特性を比較した。

## (実施例)

まず、正極の作製について記述する。水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) と硝酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) とを、Li と Mn と Al が 1 : 1.95 : 0.05 のモル比となるように混合した後、大気中で  $800^\circ\text{C}$  で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径  $15\ \mu\text{m}$  の組成式  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物 (第一酸化物) を得た。この第一酸化物は、スピネル構造を有するものである。

## 【0021】

また、 $\text{LiOH}$  と硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) と硝酸コバルト ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) と硝酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) とを、Li と Ni と Co と Mn が 1 : 0.6 : 0.3 : 0.1 のモル比となるように混合した後、酸素雰囲気中で  $750^\circ\text{C}$  で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の組成式  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物 (第二酸化物) を得た。

## 【0022】

このようにして得られた第一酸化物と第二酸化物とを、重量比で 1 : 1 となるように混合して、正極材料 (正極活物質) とした。

## 【0023】

この正極活物質の粉末 90 重量部と、人造黒鉛粉末 5 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 5 重量部の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを混合してスラリーを調整した。このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して活物質層を形成した後、 $150^\circ\text{C}$  で 2 時間真空乾燥して、正極を作製した。

## 【0024】

次に、天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合し炭素スラリーを調整した。この炭素スラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0025】

そして、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、1モル/リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶かして調製したものをを用いた。

【0026】

上記の正極、負極及び非水系電解液を用いて、AAサイズの非水系電解質二次電池（電池寸法：直径14mm；高さ50mm、公称容量580mAh）の本発明電池Aを作製した。尚、セパレータとしてポリプロピレン製の微多孔膜を用いている。

（比較例1）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-マンガン系複合酸化物（第一酸化物）のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X1を作製した。

（比較例2）

上記実施例の正極において、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム-マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X2を作製した。

（比較例3）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）のみを用いたこと以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X3を作製した。

（比較例4）

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム-マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）を用いること以外は実施例1と同様にして、比較電池X4を作製した。

（比較例5）

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X5を作製した。

【0027】

上述のとおり、作製した電池の正極材料を、表1に示しておく。

【0028】

【表1】

電池種	正極材料
本発明電池A	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池X1	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$
比較電池X2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
比較電池X3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池X4	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池X5	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

【0029】

(充放電試験)

次に上記のようにして作製した本発明電池A及び比較電池X1～X5の各電池を、それぞれ室温(25℃)にて、1Cに相当する電流値である580mAで4.2Vまで定電流充電した後、更に終止電流50mAで4.2V定電圧充電を行い、その後1Cに相当する電流値である580mAで2.75Vまで定電流放電した。このときの放電容量を1C容量 $A_1$ とした。

【0030】

次いで上記と同様の充電を行った後、0.2Cに相当する電流値である116mAで2.

75Vまで定電流を行い、このときの放電容量を0.2C容量 $B_1$ とした。

【0031】

次に1C容量を測定する際の充放電を1サイクルとして200サイクル充放電を行い、その後、上記と同様の測定を行い、1C容量 $A_{200}$ 、0.2C容量 $B_{200}$ を求めた。そして200サイクル後の1C容量維持率 $A_{200}/A_1$ 、0.2C容量維持率 $B_{200}/B_1$ を求めた。

【0032】

この結果を、図1に示す。

【0033】

尚、この結果において、1C容量維持率と0.2C容量維持率の差が大きいほど、サイクルにより負荷特性が低下していることを示している。

【0034】

比較電池X1と比較電池X2の対比から、第一酸化物であるリチウム-マンガン複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )に異種元素(Al)を固溶させることにより、1C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これは第一酸化物に異種元素を固溶させることにより結晶構造が強化され、充放電に伴う結晶構造の劣化が抑制されたためである。

【0035】

また比較電池X3～比較電池X5と、比較電池X1及び比較電池X2との対比から、正極において、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、また $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも1C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これはリチウム-マンガン系複合酸化物とリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う合剤全体の膨張収縮を抑制できたためである。

【0036】

また、本発明電池Aと比較電池X3～X5の比較から、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を混合することにより1C容量維持率及び0.2C容量維持率が大きく改善され、また1C容量維持率と0.2C容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これはリチウム-マンガン

系複合酸化物とリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物それぞれに異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物からなる活物質の電子状態が変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触が安定に維持されたためと考えられる。

## 【0037】

上記の例では、異種元素を固溶させた第一酸化物として組成式 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ の酸化物を用いたが、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ml}_y\text{O}_{4+z}$  (MlはAl、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、且つ $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

## 【0038】

また、一方、上記の例では異種元素を固溶させたリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物 (第二酸化物) として、組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ のものを用いたが、 $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  (M2はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c+d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$ ) で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

## &lt;実験2&gt;

この実験2では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の添加、含有比率を変化させて、電池の特性を比較した。

## 【0039】

実施例の本発明電池Aにおいて、第一酸化物と第二酸化物との重量混合比を10:90、20:80、80:20、90:10と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池B1~B4を作製した。そして、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図2に示す。

## 【0040】

この図2には、上記実験1で使用した電池A (第一酸化物の重量: 第二酸化物の重量=50:50) の結果も併記してある。

## 【 0 0 4 1 】

図 2 の結果から、上記混合物中のリチウム-マンガン系複合酸化物即ち第一酸化物の混合比が 20～80 重量%である場合に、1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは第一酸化物の混合比が上記の範囲にある場合に、サイクルの経過に伴う第一酸化物と、第二酸化物であるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物の粒子同志の接触をより安定に維持できたためであると考えられる。

## &lt; 実験 3 &gt;

この実験 3 では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の平均粒径を変化させて、電池の特性を比較した。

## 【 0 0 4 2 】

上述の本発明電池 A において、第一酸化物及び第二酸化物を合成する際の粉碎工程を制御することにより、表 2 に示した粒径を有する正極材料を得ること以外は、上記実施例と同様にして、電池 C1～電池 C8 を作製した。

## 【 0 0 4 3 】

【表 2】

	第一酸化物の粒径	第二酸化物の粒径
電池 C 1	15 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
電池 C 2	15 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$
電池 A	15 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
電池 C 3	15 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$
電池 C 4	15 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
電池 C 5	3 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
電池 C 6	5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
電池 C 7	30 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
電池 C 8	35 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$

## 【0044】

そして、上記電池C1～C8を用いて、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図3に示す。この表には、上述した実験1で準備した本発明電池Aのデータも併せて示してある。

## 【0045】

図3の結果から、リチウム-マンガン系複合酸化物からなる第一酸化物の平均粒径が5～30 $\mu\text{m}$ の範囲、リチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物である第二酸化物の平均粒径が3～15 $\mu\text{m}$ の範囲にある場合に、特に1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。

## 【0046】

特に各複合酸化物の平均粒径が上記範囲に含まれている場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり、正極合剤全体の電子伝導性が向上するため、

また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺されるため電池C2、A、C3、C6、C7の特性が良好であると考えられる。

【0047】

また、電池C2、A、C7と、電池C3、C6の比較から、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましいことがわかる。

【0048】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、サイクルに伴う負荷特性の低下がより少ないリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明電池と比較電池との容量維持率の比較図である。

【図2】

電池Aと電池B1～B4の容量維持率の比較図である。

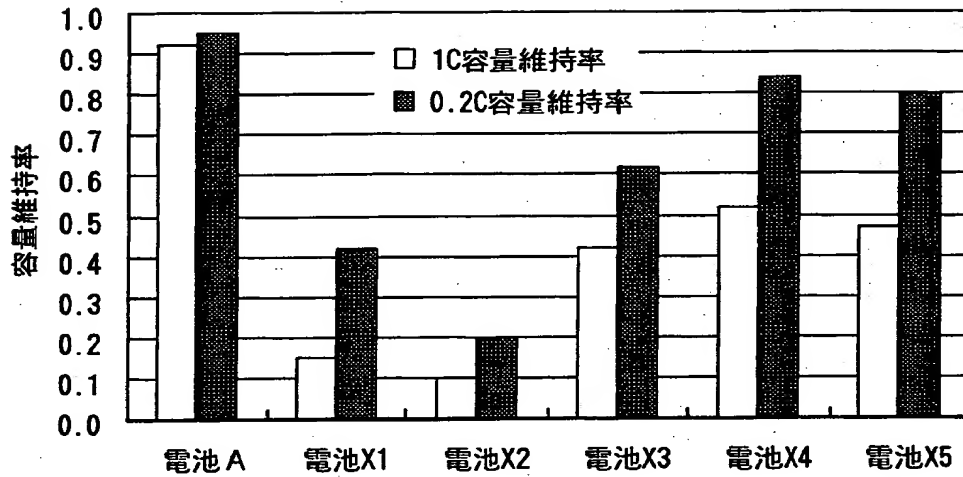
【図3】

電池Aと電池C1～C8の容量維持率の比較図である。

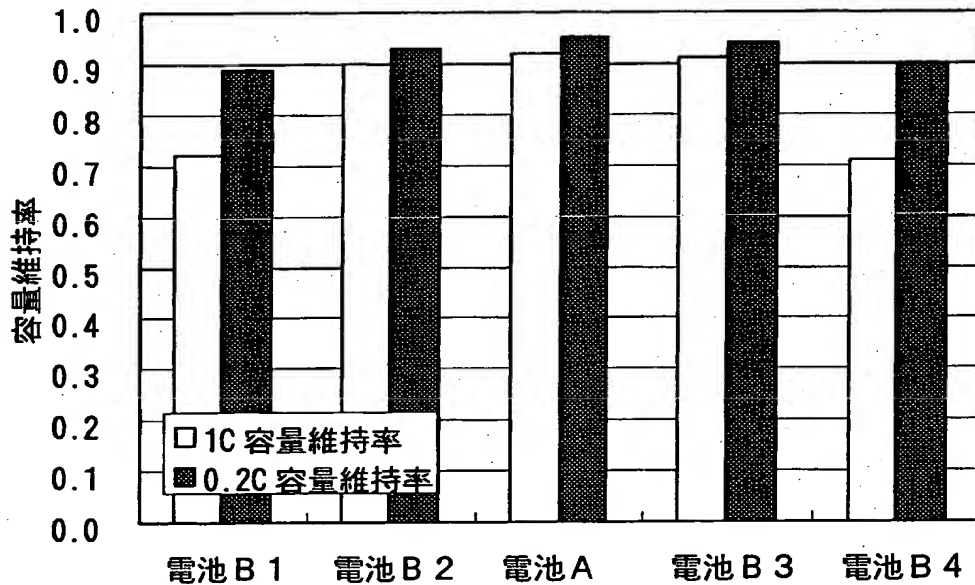


【書類名】 図面

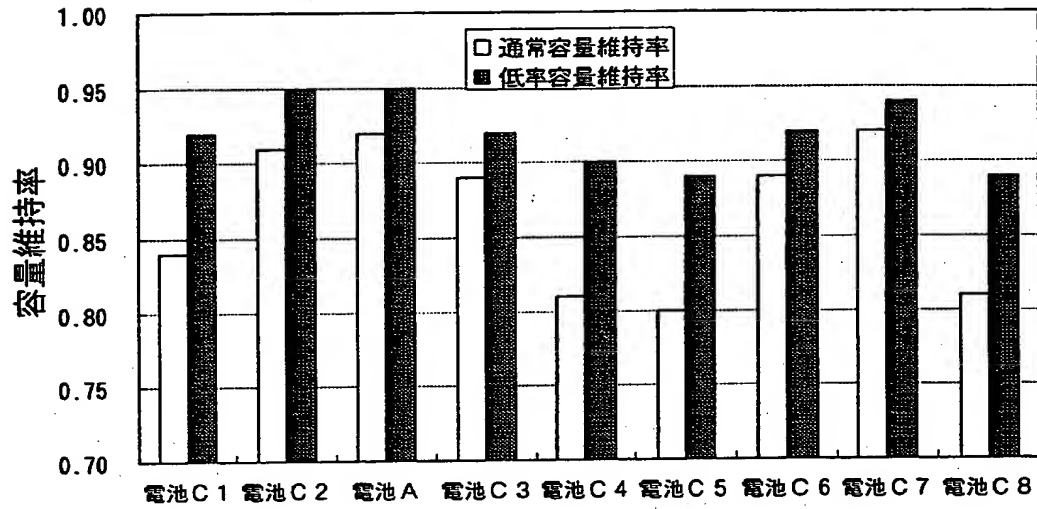
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水系電解液二次電池において、容量維持率が高くサイクル特性の良好な及びその正極活物質を提供する。

【解決手段】 非水電解質二次電池の正極材料として、リチウムとマンガンとマンガン以外の金属とを含有したスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウム、ニッケル、コバルトとを含み、前記前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を使用する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社